Untersuchungen über elektrochemische Bromierung und elektrochemische Chlorierung von Indigo

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Franz Cueni

von Röschenz (Bern)

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1931

Untersuchungen über elektrochemische Bromierung und elektrochemische Chlorierung von Indigo

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der
philosophischen Fakultät der Universität Basel
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Franz Cueni

von Röschenz (Bern)

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1931

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *H. Rupe*.

Basel, den 3. Februar 1931.

Prof. Dr. *W. Matthies*.
Dekan.

Herrn *Franz Cueni* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 5. März 1931 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 3. Februar 1931 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen.

Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XIV, Fasciculus Tertius.

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544313_0107

Über elektrochemische Bromierung von Indigo

1. Einleitung. Theoretisches über elektrochemische Bromierung bei Gegenwart von Wasser.

Die organische Elektrochemie hat sich in technischer Richtung nicht stark entwickelt. Zwar existiert eine reichhaltige Patentliteratur (z. B. über 150 deutsche Patente), aber nur wenige Verfahren werden praktisch ausgeübt. Von vielen derartigen Reaktionen ist nun häufig ausser der etwas optimistischen Beschreibung des Patentes nichts bekannt, und die Lehrbücher geben jene Schilderungen gutgläubig weiter. Darum ist eine kritische Nacharbeit geboten, und wir berichten hier von Versuchen über die Verfahren der elektrochemischen Bromierung von Indigo, die im D. R. P. 149983 vom 10./5. 1902 der *Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning*[1]) und im D. R. P. 239672 vom 10./11. 1909 von Dr. *Erich Kunz*[2]) niedergelegt sind.

Die beiden Patente sind getrennt zu besprechen; das erste arbeitet bei Gegenwart von Wasser, das zweite schliesst das Wasser aus (vgl. Abschnitt 7).

Wenn man Brom bei Gegenwart von Wasser auf Indigo einwirken lässt, so entstehen durch gleichzeitige Oxydation und Bromierung gebromte Isatine, Aniline und Phenole, wie man seit *O. L. Erdmann*[3]) weiss. Das D. R. P. 149941 (29./5. 1902) der *Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning*[4]) hebt nun hervor, dass die Bromierung glatt und ohne Oxydation auch bei Gegenwart von Wasser gelingt, vorausgesetzt, dass nur wenig Wasser vorhanden ist. Das D. R. P. 149989 (29./5. 1902) derselben Erfinderin[5]) erreicht das Ziel durch Anwendung von konz. Salzsäure oder konz. Bromwasserstoffsäure als Suspensionsmittel, das D. R. P. 151866[6]) (28./5. 1902) verrührt den Indigo mit 78-proz. Schwefelsäure und lässt Brom einwirken, und das D. R. P. 149983 endlich erzeugt das zur Substitution erforderliche Brom durch Elektrolyse entweder aus mindestens 40-proz. Bromwasserstoffsäure oder aus Mischungen von 50- bis 78-proz. Schwefelsäure mit löslichen Bromiden oder mit Bromwasserstoff.

[1]) Frdl. **7**, 283.
[2]) Frdl. **10**, 393.
[3]) J. pr. **19**, 321 (1840); **22**, 257 (1841); **24**, 1 (1841).
[4]) Frdl. **7**, 283. [5]) Frdl. **7**, 284. [6]) Frdl. **7**, 285.

Grundsätzlich sollte die elektrochemische Bromierung einer organischen Verbindung auch bei Gegenwart von Wasser glatt und ohne Oxydation verlaufen, da das Entladungspotential des Broms aus Bromion mit + 1,08 Volt (für n. Lösung) unter dem Entladungspotential von Sauerstoff aus Wasser mit + 1,23 Volt liegt, und man durch höhere Konzentration von Bromion den Abstand vergrössern kann. Das elektrochemische Verfahren besitzt ausserdem den Vorzug, dass aus der bei der Substitution gebildeten Bromwasserstoffsäure das Brom immer wieder regeneriert wird.

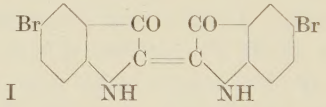
Bei der experimentellen Durcharbeitung der elektrochemischen Bromierung traten uns folgende Fragen entgegen:

a) Wie weit lässt sich die elektrochemische Bromierung treiben? Welcher bromierte Indigo entsteht?
b) Was sind die Nebenprodukte der elektrochemischen Bromierung?
c) Welchen Einfluss haben Strommenge, Stromdichte und Diaphragma?
d) Welchen Einfluss hat die Zusammensetzung des Elektrolyten?
e) Lässt sich Indigo elektrochemisch chlorieren?

Wir besprechen die Fragen in der angegebenen Reihenfolge, und schliessen daran einen Abschnitt über die elektrochemische Bromierung von Indigo bei Ausschluss von Wasser.

2. Wie weit lässt sich die elektrochemische Bromierung des Indigos treiben?

Die Bromierungsprodukte sind nach D. R. P. 149983 sowohl in Nitrobenzol als in Anilin schwer löslich; das lässt auf das Vorliegen von 5,5′-Dibrom-indigo[1]) I schliessen.



Wir arbeiteten darum mit einer Strommenge, welche zum Freimachen von 4 Bromatomen auf 1 Molekel Indigo ausreicht, und erhielten in der Tat ein Produkt, welches in der Zusammensetzung dem 5,5′-Dibrom-indigo sehr nahe kam.

5,24 g reiner Indigo (*Schering-Kahlbaum*, im *Soxhlet*-Apparat mit Alkohol extrahiert zur Entfernung von Indirubin) wurden in 60 cm³ 51-proz. Bromwasserstoffsäure (d = 1,545) durch einen rasch rotierenden Glasrührer suspendiert, im Innern einer Tonzelle, in der ein Kohlenstab von 12 mm Durchmesser als Anode stand; im Kathodenraum, der mit 9-proz. Bromwasserstoffsäure beschickt war, befanden sich 3 symmetrisch verteilte Kohlenstäbe derselben Stärke als Kathoden. Die anodische Stromdichte belief sich auf 0,03 Amp./cm², die Temperatur war 20—22°. Die Strommenge (2,57 g Kupfer im Coulombmeter) betrug 130 statt der berechneten 128,8 Amp.-Min.

[1]) Das Patent vermutet, dass das elektrolytische Bromierungsprodukt identisch sei mit den auf chemischem Wege erhaltenen, von denen damals nur Mono- und Dibrom-indigo bekannt waren.

Bei quantitativer Umwandlung müssten aus 5,24 g Indigo 8,395 g 5,5′-Dibrom-indigo entstehen. Das erhaltene dunkelblaue Produkt wurde im Alundumtiegel abgesaugt, mit Wasser gründlich gewaschen und schliesslich im *Soxhlet*-Apparat mit Alkohol extrahiert und getrocknet; es wog dann 7,58 g, die Bruttoausbeute betrug also 90,3%, und in 4 weiteren analogen Versuchen schwankte sie zwischen 89,3 und 91,2%. Der Fehlbetrag ist auf verschiedene Gründe zurückzuführen. Erstens wird der Bromgehalt des Dibrom-indigos nicht voll erreicht; das Produkt enthält unveränderten Indigo und ist darum zu leicht.

0,1887 g Subst. gaben *(Carius)* 0,1570 g AgBr
0,2163 g Subst. gaben *(Pringsheim)*[1]) 0,1790 g AgBr
$C_{16}H_8O_2N_2Br_2$ Ber. Br 38,06%
Gef. „ 35,40; 35,21%

Der Gehalt an Dibrom-indigo beträgt also nur 92,5%. In dem Bestreben herauszufinden, welche Stoffe ausser Dibrom-indigo vorliegen, wurde das Elektrolysenprodukt mit Chloroform extrahiert, um 5,5′,7-Tribrom-indigo[2]) zu entfernen, doch konnten wir solchen nicht nachweisen. Andrerseits suchten wir durch Schütteln mit einem Gemisch von 4 Teilen Eisessig und 1 Teil konz. Schwefelsäure nach *A. Binz* und *A. Kufferath*[3]) Indigo und Monobrom-indigo zu extrahieren; der ungelöst bleibende Dibrom-indigo war aber immer noch nicht rein.

0,2017 g Subst. gaben 0,1737 g AgBr
$C_{16}H_8O_2N_2Br_2$ Ber. Br 38,06 Gef. Br 36,64%

Wirksamer war eine sechsstündige Extraktion mit siedendem Nitrobenzol, das von einem konischen Nickelkühler auf eine Extraktionshülse mit Glasfrittenboden tröpfelte; dabei bleibt der schwer lösliche Dibrom-indigo zurück. Zur völligen Reinigung haben wir ihn noch mit Natriumhyposulfit verküpt, von Fremdstoffen (Glassplittern) abfiltriert und wieder oxydiert. So entstand ein beinahe reines Präparat (98,6%).

0,1858 g Subst. gaben 0,1638 g AgBr
$C_{16}H_8O_2N_2Br_2$ Ber. Br 38,06 Gef. Br 37,53%

Der dem rohen Dibrom-indigo so hartnäckig anhaftende bromärmere Stoff ist offenbar im wesentlichen unveränderter, im Präparat eingeschlossener Indigo.

Um endlich zu prüfen, ob der elektrochemisch gewonnene Dibrom-indigo die Bromatome in der Stellung 5,5′ enthält, — seine sonstigen Eigenschaften: violettstichig-blaues Pulver, löst sich in

[1]) B. **36**, 4244 (1903); **41**, 4267 (1908); vgl. *E. Grandmougin*, B. **43**, 983 Fussnote (1910); **46**, 3430 Fussnote (1913).
[2]) *A. Binz* und *Th. Marx*, Z. angew. Ch. **22**, 1757 (1909).
[3]) A. **325**, 196 (1902).

konz. Schwefelsäure mit smaragdgrüner Farbe, die beim Stehen blau wird, ist in Eisessig und Nitrobenzol sehr wenig löslich, sprechen dafür — wurde er nach *E. Grandmougin*[1]) in Eisessig verteilt und mit konzentrierter Salpetersäure oxydiert. Das entstandene Bromisatin wurde abwechselnd aus Alkohol und aus Chlorbenzol umkrystallisiert. Smp. 255°.

0,1545 g Subst. gaben 0,1280 g AgBr

$C_8H_4O_2NBr$ Ber. Br 35,37 Gef. Br 35,25%

Die Schmelzpunkte der isomeren Brom-isatine liegen bei

4-Brom-isatin[2])	5-Brom-isatin[3])	6-Brom-isatin[2])	7-Brom-isatin[4])
258—259°	255°	263—264°	192°

Die elektrochemische Bromierung liefert demnach denselben 5,5'-Dibrom-indigo wie die chemische Bromierung.

3. Die Nebenprodukte der elektrochemischen Bromierung.

Wie oben erwähnt, ist die ungenügende Stoffausbeute bei der elektrochemischen Bromierung des Indigos einerseits bedingt durch die unvollkommene Substitution, die infolge der Schwerlöslichkeit des Ausgangsmaterials und der noch ausgeprägteren Schwerlöslichkeit des Produktes nicht durchzugreifen vermag. Aber es muss noch eine andere Ursache mitwirken. Denn wenn man beispielsweise von der oben erhaltenen Bruttoausbeute von 7,58 g 92,5-proz. Produkt den nach dem Bromgehalt vorhandenen Dibrom-indigo abzieht, so ergeben sich noch 0,57 g unveränderter Indigo, während den entstandenen 7,01 g Dibrom-indigo 4,38 g Indigo als Ausgangsmaterial entsprechen; im ganzen sind also 4,95 g Indigo unverändert oder als Bromierungsprodukt nachweisbar, 0,29 g oder 5,5% des Ausgangsmaterials aber fehlen. In wiederholten Versuchen wurden immer wieder ähnliche Fehlbeträge festgestellt. Es entstehen demnach ausser dem bromierten Indigo regelmässig leichter lösliche Abbauprodukte.

In der Tat verrät schon die braunrote Farbe des Filtrats vom unlöslichen Bromierungsprodukt, dass noch andere Stoffe vorliegen. Beim Verdünnen der stark sauren Lösung mit Wasser fällt ein gelblich-weisser Niederschlag (0,13—0,15 g) aus, der durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt und dann aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Er bildet weisse federartige Krystallnädelchen von schwach basischem Charakter und schmilzt bei 119,5°; es handelt sich um 2,4,6-Tribrom-anilin.

0,2645 g Subst. gaben 0,4520 g AgBr

$C_6H_4NBr_3$ Ber. Br 72,69 Gef. Br 72,71%

[1]) B. **42**, 4409 (1909).
[2]) *L. Ettinger, P. Friedländer*, B. **45**, 2082 (1912).
[3]) B. **15**, 2098 (1882); *E. Grandmougin*, B. **43**, 940 (1910).
[4]) *Friedländer, Bruckner* und *Deutsch*, A. **388**, 38 (1912).

Das Filtrat vom Tribrom-anilin gab bei fortgesetzter Extraktion mit Äther ganz wenig 5-Brom-isatin. Eine etwas grössere Menge davon, 0,18—0,20 g, ging bei der Reinigung des Elektrolysenprodukts mit Alkohol in tiefroter Farbe in Lösung; in dieser Portion steckt noch ein weiterer bromhaltiger braungrüner nicht krystallisierter Stoff (0,03—0,05 g), der auf Grund seiner Unlöslichkeit in Natronlauge von 5-Brom-isatin getrennt wurde. Wir haben seine Natur nicht aufgeklärt. Das 5-Brom-isatin wurde aus Alkohol umkrystallisiert und bildete rot-orange gefärbte weiche verfilzte Krystallnadeln, die zwischen 253 und 255° schmelzen.

0,1940 g Subst. gaben 0,1632 g AgBr

$C_8H_4O_2NBr$ Ber. Br 35,37 Gef. Br 35,79%

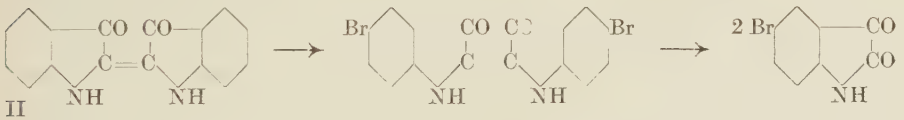
Der Analyse und dem Schmelzpunkt nach ist das 5-Brom-isatin (Smp. 255°) mit etwas 5,7-Dibrom-isatin (Smp. 250°) verunreinigt. Das letztere wurde dadurch einwandfrei nachgewiesen, dass in einem Versuch durch Anwendung grosser Strommengen der Indigo weit abgebaut wurde; das erhaltene Gemisch bromierter Isatine wurde durch Destillation mit 25-proz. Kalilauge in ein Gemisch gebromter Aniline verwandelt, aus deren salzsauren Lösung Wasserdampf nur das 2,4-Dibromanilin übertreibt[1]). Smp. 79°.

0,1464 g Subst. gaben 0,2189 g AgBr

$C_6H_5NBr_2$ Ber. Br 63,71 Gef. Br 63,59%

Die Abbauprodukte sind demnach dieselben, wie sie bei chemischer Einwirkung von Brom und Wasser auf Indigo erhalten werden, mit Ausnahme von Tribrom-phenol und Ameisensäure, die vermutlich beim elektrochemischen Versuch weiter oxydiert wurden.

Es bleibt noch die Frage zu erörtern, ob bei der Bildung des Brom-isatins die Bromierung (II) oder die Spaltung (III) der Indigomolekel zuerst eintritt:



Auf Grund der unten folgenden Versuche in schwefelsaurer Lösung neigen wir mehr zur zweiten Auffassung, sekundäre Bromierung des Isatins. Für diese spricht auch der Umstand, dass unter anderem Dibrom-isatin entstand, während doch nie Tetrabrom-indigo nachgewiesen wurde.

[1]) *Fittig* und *Buechner*, A. **188**, 14 (1877).

4. Einfluss von Strommenge, Stromdichte und Diaphragma.

Alle Versuche, durch Erhöhung der Strommenge mehr als 2 Bromatome in den Indigo einzuführen, schlugen fehl; es wird nur eine unbedeutende Vermehrung des Bromgehalts erzielt.

5,24 g Indigo in 60 cm³ 51-proz. Bromwasserstoffsäure wurden im gleichen Apparat wie oben elektrolysiert, aber unter Aufwendung von 5,150 g Kupfer im Coulombmeter entsprechend 260,6 Amp.-Min. statt 128,8. Die Bruttoausbeute belief sich auf 7,80 g oder 92,91%.

0,2018 g Subst. gaben 0,1708 g AgBr

$C_{16}H_8O_2N_2Br_2$ Ber. Br 38,06 Gef. Br 36,01%

Der Analyse nach ist das Produkt etwas reiner als früher, es besitzt einen Gehalt von 94,62% Dibrom-indigo. 4% des verwendeten Indigos sind nicht im unlöslichen Bromierungsprodukt zu finden, dafür entstanden 0,13 g Tribrom-anilin und 0,3 g Brom-isatin.

Geht man vom fertigen Dibrom-indigo aus und sucht ihn durch das angegebene Verfahren weiter zu bromieren, so tritt keine Gewichtsvermehrung ein, der unlösliche Stoff bleibt einfach ungelöst und unangegriffen.

Durch Anwendung höherer Stromdichte lässt sich eine etwas vollständigere Bromierung erzielen, die indessen immer noch nicht ein 100-proz. Präparat liefert.

5,24 g Indigo in 100 cm³ 51-proz. Bromwasserstoffsäure gaben mit dem Sechzehnfachen der bisher angewandten Stromdichte, 0,5 Amp. cm⁻², an einer Platinanode, und dem Dreifachen der berechneten Strommenge, 355,3 Amp.-Min., eine Bruttoausbeute an Farbstoff von 7,55 g oder 89,9%.

0,1998 g Subst. gaben 0,1719 g AgBr

$C_{16}H_8O_2N_2Br_2$ Ber. Br 38,06 Gef. Br 36,61%

Der Gehalt an Dibrom-indigo beträgt 96,18%, der Verlust an löslichen Abbauprodukten 8%. Es entstanden 0,12 g Tribrom-anilin und 0,1 g Brom-isatin. — Eine weitere Steigerung der Stromdichte auf 2 Amp./cm² brachte eine Verschlechterung durch vermehrten Abbau.

Die Unfähigkeit der Anode zur weitergehenden Bromierung von Indigo ist ein Nachteil, denn erst die hochbromierten Indigotine wie 5,7,5′,7′-Tetrabrom-indigo (Cibablau) sind wertvoll.

Das Diaphragma ist von untergeordneter Bedeutung bei den elektrochemischen Bromierungsversuchen; lässt man es weg, so verändert sich die Ausbeute kaum.

5,24 g Indigo in 100 cm³ 51-proz. Bromwasserstoffsäure gaben mit 160,5 Amp.-Min. und mit der Stromdichte 0,03 Amp./cm² an der Kohlenanode 7,80 g Farbstoff oder 92,9% Bruttoausbeute.

0,2027 g Subst. gaben 0,1708 g AgBr

$C_{16}H_8O_2N_2Br_2$ Ber. Br 38,06 Gef. Br 35,85%

Der Gehalt an Dibrom-indigo, 94,2%, ist so hoch wie in guten Versuchen mit Diaphragma. Der Abbau ist eher geringer, es wurden 0,09 g Tribrom-anilin und 0,15 g Brom-isatin isoliert.

5. Einfluss der Zusammensetzung des Elektrolyten.

Wir sind bei den bisherigen Versuchen mit 51-proz. Bromwasserstoffsäure (9,7-n.) stets weit über der nach dem Patent 149983 zulässigen Grenze von 10-proz. Säure geblieben. Unterschreitet man aber diese Grenze, so nimmt der Abbau einen überragenden Umfang an.

5,24 g Indigo in 60 cm³ 26-proz. Bromwasserstoffsäure (d = 1,210; 3,88-n.) gaben mit einer Strommenge von 130,5 Amp.-Min. und einer anodischen Stromdichte von 0,03 Amp./cm² eine Bruttoausbeute von 3,60 g oder 42,88%.

0,1979 g Subst. gaben 0,0154 g AgBr

$C_{16}H_8O_2N_2Br_2$ Ber. Br 38,06 Gef. Br 3,31%

Der Gehalt des Produkts an Dibrom-indigo erreicht bloss 8,69%. Dafür liessen sich 1,95 g Brom-isatin isolieren, entsprechend 21,6% der theoretischen Ausbeute.

Auch Elektrolysen mit Mischungen von mässig verdünnter Schwefelsäure und Kaliumbromid, wie sie das D. R. P. 149983 vorschlägt, verlaufen unbefriedigend.

5,24 g Indigo, 60 cm³ 78-proz. Schwefelsäure und 28,6 g Kaliumbromid gaben mit 132 Amp.-Min. und 0,03 Amp./cm² anodischer Stromdichte eine Bruttoausbeute von 6,8 g oder 81,0%.

0,2013 g Subst. gaben 0,1032 g AgBr

$C_{16}H_8O_2N_2Br_2$ Ber. Br 38,06 Gef. Br 21,81%

Das Rohprodukt weist also nur 57,3% Gehalt auf. Der Versuch erscheint erst in seinem wahren Licht, wenn wir ihn mit dem folgenden vergleichen.

Nach dem D. R. P. 205699 (8. 3. 1908) der *Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.*[1]) kann man Indigo mit einer Mischung von Alkalibromid und starker Schwefelsäure ohne elektrischen Strom bromieren, indem die Schwefelsäure als Oxydationsmittel wirkt.

2,5 g Indigo, 9 g Kaliumbromid und 45 cm³ 78-proz. Schwefelsäure gaben nach 20-stündigem Schütteln in einer Druckflasche auf der Maschine bei 55° 3,8 g Farbstoff oder 94,8% Bruttoausbeute.

0,2023 g Subst. gaben 0,1703 g AgBr

$C_{16}H_8O_2N_2Br_2$ Ber. Br 38,06 Gef. Br 35,82%

Der Gehalt des Produkts an Dibrom-indigo erreicht 94,12% und das Verfahren erweist sich als weit überlegen gegenüber dem elektrochemischen Versuch mit dem entsprechenden Ansatz. Noch glatter verläuft allerdings die Bromierung bei Ausschluss von Wasser, z. B. mit Brom in Nitrobenzol nach dem D. R. P. 193438 (27. 1. 1907) der *Gesellschaft für Chemische Industrie*[2]) (Erfinder Dr. *G. Engi*).

[1]) Frdl. **9**, 523. [2]) Frdl. **9**, 523.

Im Anschluss an die Versuche über den Einfluss des Elektrolyten sei noch die elektrochemische Oxydation des Indigos in Schwefelsäure bei Abwesenheit von Bromionen geschildert. Bei einer Stromdichte von 0,1 Amp./cm² an Graphitanoden wurde eine Suspension von Indigo in 78-proz. Schwefelsäure stark oxydiert (auch der Graphit wird angegriffen) und lieferte Isatin, das in Form des Isatin-β-phenylhydrazons[1]) (0,7 g aus 5,24 g Indigo) aus der wässrigen Lösung gefällt und identifiziert wurde; nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol und zuletzt aus Chlorbenzol schmolz das Hydrazon bei 210—211°.

0,1560 g Subst. gaben 23,50 cm³ N_2 (14°, 746 mm)
$C_{14}H_{11}ON_3$ Ber. N 17,72 Gef. N 17,74%

6. Elektrochemische Chlorierung von Indigo.

Nach der Lage der Potentiale ist vorauszusehen, dass eine glatte elektrochemische Chlorierung von Indigo in Gegenwart von Wasser noch weniger gelingt als die entsprechende Bromierung.

5,24 g Indigo wurden in 100 cm³ 34,42-proz. Salzsäure (d = 1,175) suspendiert und mit einer anodischen Stromdichte von 0,03 Amp. cm² mit 141.8 (statt 128.8) Amp.-Min. bei 20—22° elektrolysiert. Das erhaltene Farbstoffgemisch wurde mit Wasser gewaschen, mit Alkohol extrahiert und getrocknet; Bruttoausbeute 3,4 statt 6,62 g (ber. für Dichlor-indigo).

0,1975 g Subst. gaben 0,0213 g AgCl
$C_{16}H_8O_2N_2Cl_2$ Ber. Cl 21,42 Gef. Cl 2,67%

Eine nennenswerte Chlorierung ist somit nicht zu verzeichnen. Dagegen wurden 2,5 g eines Gemisches von wenig Monochlor- und viel Dichlor-isatin gewonnen. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol und Chlorbenzol konnte das Dichlor-isatin soweit gereinigt werden, dass die schön gelbroten Krystallnadeln bei 218 bis 219° schmolzen (Smp. 223°[2])). Mit Kaliumhydroxyd entstand daraus 2,4-Dichlor-anilin.

0,0970 g Subst. gaben 0,1280 g AgCl
$C_8H_3O_2NCl_2$ Ber. Cl 32,84 Gef. Cl 32,65%

Ausserdem fanden sich kleine Mengen von Trichlor-anilin und von Trichlor-phenol.

7. Elektrochemische Bromierung von Indigo bei Ausschluss von Wasser.

E. Kunz hat sich im D. R. P. 239672 die Verwendung des Pyridin-dihydrobromids als Elektrolyt für die Bromierung von Indigo schützen lassen; später, im D. R. P. 248262[3]) (4./7. 1911) arbeitete er mit einer Lösung von Pyridin-dihydrobromid in Nitrobenzol.

[1]) *E. Fischer*, B. **17**, 577 (1884).
[2]) *E. Grandmougin*, B. **42**, 3663 (1909); C. r. **174**, 623 (1922).
[3]) Frdl. **11**, 288.

5,24 g Indigo und 60 cm³ einer Mischung von Nitrobenzol und Pyridin-dihydrobromid[1]) werden in einem durch eine Eternitplatte verschlossenen, mit Rührer und Thermometer versehenen Porzellanbecher elektrolysiert. Die Stromdichte an der Kohlenanode betrug 0,13 Amp./cm², die Strommenge 196,9 Amp.-Min. Die Temperatur wurde anfänglich auf 120° gehalten und später, um den wachsenden Widerstand zu überwinden, auf 145° gesteigert. Bruttoausbeute an Farbstoff 5,80 g oder 69,09%.

0,1984 g Subst. gaben 0,1239 g AgBr

$C_{16}H_8O_2N_2Br_2$ Ber. Br 38,06 Gef. Br 26,57%

Das erhaltene Präparat ist somit nur 69,8-proz.

Die Mischung von Nitrobenzol und Pyridin-dihydrobromid ist an sich wohl geeignet, um als Medium der Bromierung zu dienen. Handversuche mit 0,35 g Indigo und 0,6 g Brom in 6 g der Nitrobenzol-Pyridin-dihydrobromid-Mischung gaben bei halbstündigem Erhitzen[2]) auf 140° 0,55 g Farbstoff oder 98% der Theorie. Der elektrochemische Versuch verläuft viel weniger glatt; denn an der Kathode tritt ein harzartiger Überzug auf, der den Stromdurchgang ausserordentlich hemmt. Von der Annahme ausgehend, dieser Überzug bestehe aus dem in Nitrobenzol viel schwerer löslichen, bei der Darstellung des Elektrolyten sich zunächst ausscheidenden Pyridin-monohydrobromid (das Pyridin-dihydrobromid bildet mit dem Nitrobenzol eine auch in der Kälte klar bleibende Lösung) wurde eine Tonzelle angewandt und im Kathodenraum durch Einleiten von Bromwasserstoffgas der Verarmung an Säure entgegengearbeitet.

2,60 g Indigo in 60 g Nitrobenzol-Pyridin-dihydrobromid gaben mit 121,5 Amp.-Min. bei 125° 3,95 g Farbstoff oder 94,8% Bruttoausbeute.

0,1828 g Subst. gaben 0,1792 g AgBr

$C_{16}H_8O_2N_2Br_2$ Ber. Br 38,06 Gef. Br 41,71%

Das Produkt enthält höher bromierte Derivate, Tri- oder Tetrabrom-indigo. Dieses Ergebnis sieht nicht ungünstig aus; doch trat auch bei diesem Versuch trotz der Abwesenheit von Wasser Abbau ein. Durch Alkalisieren des Elektrolyten und Destillation mit Wasserdampf gingen zuerst Pyridin und Nitrobenzol über, und am Schluss folgten 0,04 g gelblich-weisses Tribromanilin, Smp. 119,5° (aus Alkohol umkrystallisiert).

0,1011 g Subst.[3]) gaben 0,1722 g AgBr

$C_6H_4NBr_3$ Ber. Br 72,69 Gef. Br 72,47%

In der vorliegenden Form scheint uns auch dieses elektrochemische Verfahren nicht recht geeignet. Die chemische Bromierung in Nitrobenzol ist unvergleichlich viel einfacher und besser lenkbar.

[1]) Hergestellt aus einer Mischung von 50 g Pyridin und 450 g Nitrobenzol, in die bei 120° Bromwasserstoffgas eingeleitet wurde, bis eine Gewichtszunahme von 100 g eingetreten war (ber. 102,3 g).

[2]) Die im Patent angegebene Temperatur (70—80°) ist zu niedrig.

[3]) Aus mehreren Versuchen.

8. Zusammenfassung.

a) Eine Suspension von Indigo in 51-proz. Bromwasserstoffsäure liefert bei der Elektrolyse an Kohleanoden 5,5′-Dibrom-indigo in annehmbarer Ausbeute.

b) Weder die Vermehrung der Strommenge noch die Erhöhung der Stromdichte sind imstande, eine weitergehende Substitution zu bewirken. Gerade das charakteristische Merkmal der elektrochemischen Halogenierung, die durchgreifende Substitution bei genügender Stromdichte[1]), fehlt im vorliegenden Beispiel wegen der Schwerlöslichkeit und Unangreifbarkeit des ersten Substitutionsproduktes.

c) Die Gegenwart von Wasser als Bestandteil des Elektrolyten bringt die Gefahr gleichzeitiger Oxydation, die durch die Bildung von bromierten Isatinen und bromierten Anilinen belegt wird. Jede Verminderung der Konzentration der Bromionen vergrössert den auf die Oxydation entfallenden Anteil, bis herunter zu der reinen Oxydationswirkung in einer Suspension von Indigo in Schwefelsäure.

d) Die elektrolytische Chlorierung von Indigo in wässriger Salzsäure wird noch stärker als die Bromierung durch die gleichzeitig verlaufende Oxydation gestört.

e) Die Verwendung von Pyridin-dihydrobromid in Nitrobenzol als wasserfreies Medium hat andere Nachteile im Gefolge und ist auf keinen Fall der viel einfacheren chemischen Bromierung ebenbürtig.

[1]) *Fr. Fichter* und *Lupu Glantzstein*, B. **49**, 2473 (1916).

Curriculum vitae.

Ich, *Franz Josef Cueni*, wurde als Sohn des Ignaz Cueni, Steinhauermeister, von Roeschenz (Bern) und seiner Gattin Adelheid, geb. Schnell, am 10. Sept. 1903 in Roeschenz geboren. Ich besuchte die dortige Primarschule und darauf das Gymnasium an der kant. Lehranstalt in Sarnen (Obwalden), wo ich im Sommer 1924 die Maturitätsprüfung bestand. Ich widmete mich dem Studium der Chemie und begann dasselbe im Herbst 1924 an der Eidg. Technischen Hochschule in Zürich.

Im Oktober 1925 immatrikulierte ich mich an der Universität Basel und legte im Dezember 1926 bei Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter das Vorexamen in anorganischer und analytischer Chemie ab. Nach Absolvierung des organischen Kurses in der Anstalt für organische Chemie, bestand ich im Februar 1928 bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe das Vorexamen in organischer Chemie.

Im Frühling 1928 begann ich in der Anstalt für anorganische Chemie unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter die vorliegende Arbeit, die ich im September 1930 abschliessen konnte.

Vom 1. Mai 1929 an versah ich den Posten eines dritten Unterrichtsassistenten an der Anstalt für anorganische Chemie. — In der Zwischenzeit bestand ich die Teilexamina in Mineralogie bei Herrn Prof. Dr. M. Reinhard, in physikalischer Chemie bei Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli und in Physik bei Herrn Prof. Dr. A. Hagenbach.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender HH. Professoren und Dozenten:

Eidgenössische Technische Hochschule: E. Ermatinger, P. Jaccard, W. Kummer, P. Niggli, F. Rudio, P. Scherrer, H. Staudinger und W. D. Treadwell.

Universität Basel: A. L. Bernoulli, Fr. Bürki, Fr. Fichter, H. Emde, H. Erlenmeyer, A. Hagenbach, H. Kreis, M. Reinhard, P. Ruggli, H. Rupe, S. Salin, H. Veillon, W. Wehrli, G. Wolff, L. Zehnder, H. Zickendraht.

Es ist mir ein Bedürfnis, allen diesen Herren für ihre Bemühungen meinen besten Dank auszusprechen, insbesondere meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter, für seine mannigfachen Ratschläge und sein mir stets erwiesenes Wohlwollen.